

2/3,AB/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

002509771

WPI Acc No: 1980-27794C/ 198016

Prodn. of 2-furyl-benzazole derivs. - from halomethyl-benzazole and ortho-hydroxy aromatic carbonyl cpd., and new intermediate ether cpds.

Patent Assignee: CIBA GEIGY AG (CIBA )

Inventor: GUGLIELMET L; LUTHI C

Number of Countries: 007 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 10063	A	19800416				198016 B
JP 55049374	A	19800409				198021
BR 7906368	A	19800527				198024
EP 10063	B	19821229				198302
DE 2964427	G	19830203				198306
JP 89053276	B	19891113				198949

Priority Applications (No Type Date): CH 7810304 A 19781004

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

EP 10063	A	G
----------	---	---

Designated States (Regional): CH DE FR GB IT

EP 10063	B	G
----------	---	---

Designated States (Regional): CH DE FR GB IT

Abstract (Basic): EP 10063 A

(A) Prodn. of furanyl-benzazoles (I) comprises reacting an aromatic, mono- or polycyclic o-hydroxycarbonyl cpd. (II) with a 2-halomethylbenzazole (III), opt. in presence of a mildly basic condensing agent.

Reaction is opt. in presence of an organic solvent at >=50, esp. 50-200 degrees C, or in absence of solvent at 100-250 degrees C.

(B) Ethers of formula (IV), formed by initial reaction of (II) and (III), are new: (R = H, alkyl or phenyl, opt. with non-chromophoric substs.; R1=H, halo, alkenyloxy, cycloalkoxy, or alkyl, alkoxy, phenoxy or aralkoxy opt. with non-chromophoric substs.; or is COOY, CONY1Y2, SO2NY1Y2, mono- or dialkylamino, acylamino, SO3H, arylsulphonyl, alkylsulphonyl or alkoxyssulphonyl; R2=H, halo, alkyl or alkoxy, opt. with non-chromophoric substs. or with R1 in ortho position forms CH=CH-CH=CH, OCH2O or OCH2CH2O; R3=H, halo, alkenyloxy, alkenylcarbonyl, COOY1, CONY1Y2, SO2NY1Y2, CN, SO3H, alkylsulphonyl, arylsulphonyl, aryloxyssulphonyl, CF3 or alkyl, alkoxy, phenyl or aralkyl opt. substd. by non-chromophoric substs; R4=H, halo, alkyl or alkoxy, opt. substd. by non-chromophoric substs.; or R3+R4 in ortho position complete CH=CH.CH=CH. X=O or NR5. Y1 and Y2 are each H, alkenyl, 5-6C cycloalkyl, or is alkyl, phenyl or aralkyl, opt. with non-chromophoric substs., or NY1Y2 = 5 or 6 membered heterocycle; R5 = alkenyl, cycloalkyl or is alkyl, phenyl or aralkyl opt. with non-chromophoric substs.).

(I) are intermediates for pharmaceuticals, dyes and scintillators, and are also optical brighteners.



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnr.:

0 010 063

A2

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 79810104.4

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>: C 07 D 405/04

⑭ Anmeldetag: 28.09.79

C 07 D 413/04, C 07 D 235/12  
//C07D235/10

⑩ Priorität: 04.10.78 CH 10304/78

⑯ Anmelder: CIBA-GEIGY AG  
Patentabteilung Postfach  
CH-4002 Basel(CH)

⑪ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
16.04.80 Patentblatt 80/8

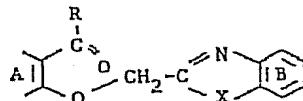
⑰ Erfinder: Guglielmetti, Leonardo, Dr.  
Laufenburgerstrasse 30  
CH-4058 Basel(CH)

⑫ Benannte Vertragsstaaten:  
CH DE FR GB IT

⑱ Erfinder: Lüthi, Christian, Dr.  
Anwilerstrasse 10  
CH-4059 Basel(CH)

④ Verfahren zur Herstellung von Furanyl-benzazolen; 2-((Ortho-acyl-phenoxy)methyl)-benzazole.

⑤ Verfahren zur Herstellung von Furanyl-benzazolen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine ein aromatisches einoder mehrkerniges Ringsystem aufweisende o-Hydroxycarbonylverbindung mit einem 2-Halogenmethyl-benzazol in An- oder Abwesenheit eines schwach basischen Kondensationsmittels, kondensiert sowie neue Aether der Formel



wohin X Sauerstoff oder eine substituierte Iminogruppe, R Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Phenyl und A ein gegebenenfalls substituiertes aromatisches ein- oder mehrkerniges Ringsystem bedeuten und der Ring B substituiert sein kann.

EP 0 010 063 A2

1-12062/=

BEZEICHNUNG GEÄNDERT  
siehe Titelseite

Verfahren zur Herstellung von Furanyl-benzazolen

=====

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Furanyl-benzazolen sowie neue Benzazol-Verbindungen.

Es sind bereits Verfahren zur Herstellung von 2-substituierten Benzofuranen bekannt geworden, so z.B. (A) aus K.B.L. Mathur und H.S. Mehra, J. Chem. Soc. (London) 1960, 1954-1955 die Herstellung von 2-(p-Nitrophenyl)-benzofuran durch intramolekulare Kondensation von o-(p-Nitrobenzyloxy)-benzaldehyd; (B) aus der DE-OS 2 238 628 die Herstellung von 2-substituierten Benzofuranen durch Wasserabspaltung mit stark basischen Kondensationsmitteln aus o-Aralkoxy-carbonylverbindungen; (C) aus der DE-OS 2 361 338 die Herstellung durch Amin-abspaltung aus o-Aralkoxy-azomethinen durch stark basische Kondensationsmittel in stark polaren Lösungsmitteln und (D) aus der US Patentschrift 3 772 323 die Herstellung von Benzofuranyl-benzimidazolen durch Kondensation einer Cumarsäure mit einem N-mono-substituierten o-Phenyldiamin.

Alle diese Verfahren sind aber mit Nachteilen behaftet. Die aus (A) bekannte Reaktion ist nicht allgemein gültig; sie kann z.B. nicht mit o-Benzyloxybenzaldehyden

durchgeführt werden, welche am Benzylrest keine Nitrogruppe besitzen und somit keine reaktionsfähigen Nitronsäuresalze ausbilden können. Die in (B) beschriebene Methode führt unter stark alkalischen Bedingungen zu unerwünschten Nebenreaktionen, welche die Ausbeuten stark vermindern. Zur Behebung dieses Nachteils wurde ein anderer Syntheseweg gemäß (C) beschritten, welcher aber die unwirtschaftliche zusätzliche Stufe der Bildung und Isolierung eines Azomethins mit sich bringt und dazu noch den Nachteil der Rückgewinnung bzw. Beseitigung des anfallenden Amins aufweist. Der Nachteil der in (D) beschriebenen Methode liegt in der verhältnismässig schweren Zugänglichkeit der Cumarilsäure.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass Furanyl-benzazole ohne Isolierung von Zwischenstufen und in hoher Ausbeute durch Umsetzung von o-Hydroxycarbonylverbindungen mit 2-Halogenmethyl-benzazolen hergestellt werden können.

Das erfindungsgemäss Verfahren zur Herstellung von Furanyl-benzazolen ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine ein aromatisches ein- oder mehrkerniges Ringsystem aufweisende o-Hydroxycarbonylverbindung mit einem 2-Halogenmethyl-benzazol in An- oder Abwesenheit eines schwach basischen Kondensationsmittels kondensiert.

Als schwach basische Kondensationsmittel kommen anorganische und organische Verbindungen in Betracht, wie Alkalimetall- und Erdalkalimetallverbindungen, z.B. Carbonate, Bicarbonate oder Acetate, Ammoniumverbindungen, wie z.B. Ammoniumacetat oder tertiäre Amine, wie Pyridin. Vorzugsweise werden anorganische Verbindungen des Natriums und des Kaliums, besonders deren Carbonate verwendet. Es können aber auch Gemische verschiedener schwach basischer Verbindungen verwendet werden.

Die einzusetzende Menge an Kondensationsmittel bewegt sich in weiten Grenzen. Obwohl für das Gelingen der Reaktion an sich eine katalytische Menge ausreichend ist, verwendet man mit Vorteil äquivalente Mengen oder sogar ein Vielfaches davon.

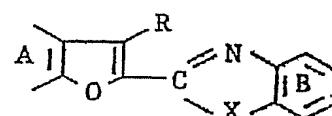
Das erfindungsgemäße Verfahren wird zweckmässigerweise in einem unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmittel durchgeführt. Als solche Lösungsmittel kommen apolare und dipolare aprotische Lösungsmittel, wie Xylool, Dichlor- oder Trichlorbenzol, Dimethylformamid, Diäthylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon sowie deren Gemische in Betracht. Es werden vorzugsweise wasserfreie organische Lösungsmittel, worin die zur Anwendung gelangende schwache Base teilweise oder vollständig löslich sind, verwendet.

In gewissen Fällen, z.B. wenn die Ausgangsstoffe tiefe Schmelzpunkte haben und sich nicht zersetzen, kann die erfindungsgemäße Umsetzung auch ohne Lösungsmittel, d.h. in der Schmelze, in Gegenwart des schwach basischen Kondensationsmittels durchgeführt werden.

Je nach Verfahren (mit oder ohne Lösungsmittel) und den zu kondensierenden Verbindungen kann sich die Reaktions-temperatur in einem breiten Bereich bewegen. Bei der Anwendung von Lösungsmitteln liegt sie zwischen 50°C und dem Siedepunkt des jeweiligen Lösungsmittels, vorzugsweise jedoch zwischen 50 und 200°C, besonders aber zwischen 90 und 160°C. Wird die Kondensation ohne Lösungsmittel durchgeführt, dann liegt die Reaktionstemperatur zwischen der Schmelztemperatur des Gemisches der verwendeten Reaktionskomponenten und der Zersetzungstemperatur der zu kondensierenden Verbindungen. Vorzugsweise kommen Temperaturen zwischen 100 und 250°C in Betracht.

Im Rahmen der Erfindung ist von Bedeutung, die Herstellung von Furanyl-benzazolen der Formel

(1)



worin

A ein unsubstituiertes oder substituiertes aromatisches ein- oder mehrkerniges Ringsystem, das in der angegebenen Weise mit zwei benachbarten C-Atomen mit dem Furanring kondensiert ist,

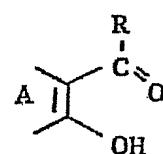
R Wasserstoff, unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl,

X Sauerstoff oder eine  $-NR_5$ -Gruppe, worin  $R_5$  für Alkenyl, Cycloalkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, Phenyl oder Aralkyl steht, bedeuten und

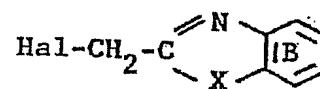
der Ring B unsubstituiert oder substituiert ist, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass man

eine  $\alpha$ -Hydroxycarbonylverbindung der Formel (2) mit einem 2-Halogenmethyl-benzazol der Formel (3)

(2)



(3)

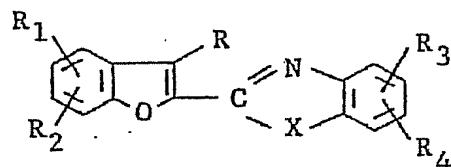


worin A, B, R und X die oben angegebene Bedeutung haben und Hal für Halogen steht, kondensiert.

Als Substituenten der erfindungsgemäss herstellbaren Furanyl-benzazole kommen solche in Betracht, welche die Kondensation nicht beeinträchtigen können, d.h. Substituenten, die mit den  $\alpha$ -Hydroxycarbonylverbindungen der Formel (2) bzw. den 2-Halogenmethylverbindungen der Formel (3) nicht leicht reagieren können.

Eine wichtige Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht in der Herstellung von Benzofuranyl-benzazolen der Formel

(4)



worin

R Wasserstoff oder unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkyl oder Phenyl,

R<sub>1</sub> Wasserstoff, Halogen, Alkenyloxy, Cycloalkoxy, unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkyl, Alkoxy, Phenoxy oder Aralkoxy, -COOY<sub>1</sub>, -CONY<sub>1</sub>Y<sub>2</sub> oder -SO<sub>2</sub>NY<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>, worin Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkenyl, Cycloalkyl mit 5 oder 6 Ring C-Atomen oder unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkyl, Phenyl oder Aralkyl oder Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> zusammen mit dem Stickstoffatom für einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Ring stehen, Mono- oder Dialkylamino, Acylamino, Sulfo, Arylsulfonyl, Alkylsulfonyl, Alkoxyssulfonyl oder R<sub>1</sub> mit R<sub>2</sub> in o-Stellung zueinander den Rest -CH=CH-CH=CH-, -O-CH<sub>2</sub>-O- oder -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O- bilden,

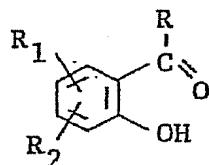
R<sub>2</sub> Wasserstoff, Halogen oder unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkyl oder Alkoxy oder zusammen mit R<sub>1</sub> in o-Stellung zueinander den Rest -CH=CH-CH=CH-, -O-CH<sub>2</sub>-O- oder -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O- bilden,

R<sub>3</sub> Wasserstoff, Halogen, Alkenyloxy, Alkenylcarbonyl, unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkyl, Alkoxy, Phenyl oder Aralkyl, -COOY<sub>1</sub>, -CONY<sub>1</sub>Y<sub>2</sub> oder -SO<sub>2</sub>NY<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>, worin Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> die oben angegebene Bedeutung haben, Cyano, Sulfo, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, Aryloxyssulfonyl oder Trifluormethyl oder R<sub>3</sub> mit R<sub>4</sub> in o-Stellung zueinander den -CH=CH-CH=CH-Rest,

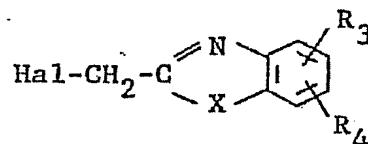
R<sub>4</sub> Wasserstoff, Halogen oder unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkyl oder Alkoxy oder R<sub>4</sub> mit R<sub>3</sub>

in  $\alpha$ -Stellung zueinander den Rest  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$  und  $\text{X}$  Sauerstoff oder eine  $-\text{NR}_5$ -Gruppe, worin  $\text{R}_5$  für Alkenyl, Cycloalkyl, unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkyl, Phenyl oder Aralkyl steht bedeuten, durch Kondensation einer  $\alpha$ -Hydroxycarbonylverbindung der Formel (5) mit einem 2-Halogenmethyl-benzazol der Formel (6)

(5)



(6)



worin  $\text{R}$  bis  $\text{R}_4$  und  $\text{X}$  die oben angegebene Bedeutung haben und  $\text{Hal}$  Fluor, Chlor oder Brom bedeutet.

Alkylreste  $\text{R}$ ,  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  und  $\text{R}_5$  haben 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen und können als nicht-chromophore Substituenten Hydroxy-, Cyano-, Alkoxy- mit vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen oder  $-\text{COOZ}$ -Gruppen, worin  $\text{Z}$  für Wasserstoff oder Alkyl mit vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen steht, aufweisen.

Ein Alkylrest  $\text{R}_5$  kann auch durch einen Dialkylaminorest mit insgesamt 2 bis 6 C-Atomen substituiert sein.

Alkoxyreste  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  haben 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen und als nicht-chromophore Substituenten können sie Hydroxy-, niedrige Alkoxy-, Carbonamido-, Cyano-, Alkoxy carbonyl- mit insgesamt 2 bis 5 C-Atomen oder Alkoxygruppen mit 1 bis 4 C-Atomen aufweisen.

Phenylreste  $\text{R}$  und  $\text{R}_3$  sowie Phenoxyreste  $\text{R}_1$  können als nicht-chromophore Substituenten Halogenatome, wie Fluor-, Chlor- und Brom-, vorzugsweise Chloratome aufweisen oder Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1 bis 4, vorzugsweise 1 C-Atom besitzen.

Aralkoxyreste  $\text{R}_1$  können im Arylrest, wie Phenylreste  $\text{R}$ , nicht-chromophor substituiert sein und der Alkoxyteil weist 1 bis 4 C-Atome auf.

Alkylreste  $R_5$ ,  $Y_1$  und  $Y_2$  können durch Hydroxy, niedrige Alkoxy, Phenoxy, Carboxy, Carbalkoxy mit 2 bis 5 C-Atomen oder Cyano nicht-chromophor substituiert sein.

Alkylreste in Alkylamino- und Alkylsulfonylgruppen haben 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen.

Als Aralkylrest  $R_5$  kommt besonders der Benzylrest in Betracht, der im Phenylteil, wie ein Phenylrest  $R$ , substituiert sein kann.

Alkoxy sulfonylreste  $R_3$  weisen 1 bis 4 C-Atome auf. Als Aryl- und Aryloxy sulfonylreste  $R_3$  kommen vorzugsweise der Phenyl- und Phenoxyrest in Betracht.

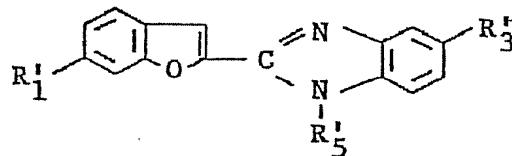
Unter Acylaminoreste  $R_1$  sind besonders solche der Formel  $-\text{NH}-\text{COY}_3$  zu verstehen, worin  $Y_3$  für einen unsubstituierten oder substituierten Alkylrest mit 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen oder einen unsubstituierten oder substituierten Phenylrest steht.

Der Ausdruck "niedrige" in Zusammenhang mit irgendeinem Rest bedeutet, dass der Rest 1 bis 4 C-Atome besitzt.

Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemässen Verfahrens bestehen in der Herstellung von

I) Benzofuranyl-benzazolen der Formel

(7)



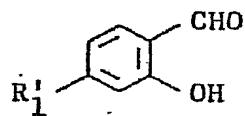
worin

$R_1$  eine Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Alkenyloxygruppe mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, eine unsubstituierte oder mit Chlor, niedrige Alkyl oder niedrige Alkoxy substituierte Phenoxy- oder Phenylalkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkoxyteil, eine Hydroxyalkoxy-, Alkoxyalkoxy-, Cyanoalkoxy-, Carbalkoxyalkoxy-, Carbonamidoalkoxy- oder Cyclohexyloxygruppe oder Wasserstoff,

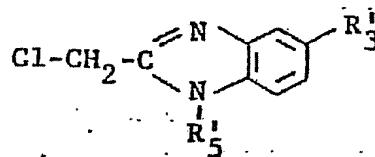
$R_3'$  Wasserstoff, nieder Alkyl, nieder Alkoxy, Halogen, Phenyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, unsubstituiertes oder ein bis dreifach durch Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Chlor oder Methoxy substituiertes Phenoxy sulfonyl, Cyano, Trifluor-methyl,  $-COOY_1$ ,  $-SO_2NY_1Y_2'$  oder  $-CONY_1Y_2'$ , worin  $Y_1$  für Wasser-stoff, Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, Alkenyl mit 3 oder 4 C-Atomen, Cyclohexyl, Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 C-Atomen, Alkoxyalkyl mit insgesamt 3 bis 6 C-Atomen, Phenoxyalkyl mit insgesamt 6 bis 9 C-Atomen, Carboxyalkyl mit 2 bis 6 C-Atomen, Carbalkoxyalkyl mit insgesamt 3 bis 6 C-Atomen, Cyanoalkyl mit 2 bis 5 C-Atomen, unsubstituiertes oder durch Methyl, Chlor oder Methoxy substituiertes Benzyl, unsubstituiertes oder durch Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenyl, Dialkylaminoalkyl mit insgesamt 3 bis 7 C-Atomen oder Phen-äthyl,  $Y_2'$  für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkenyl mit 3 oder 4 C-Atomen oder Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 C-Atomen oder  $Y_1$  und  $Y_2'$  zusammen mit dem Stickstoffatom für einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Ring stehen und

$R_5'$  Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, Alkenyl mit 3 oder 4 C-Atomen, Cyclohexyl, Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 C-Atomen, Alkoxyalkyl mit insgesamt 3 bis 6 C-Atomen, Carboxyalkyl mit 2 bis 5 C-Atomen, Carbalkoxyalkyl mit insgesamt 3 bis 9 C-Atomen, Cyanoalkyl mit 2 bis 5 C-Atomen, unsubstituiertes oder durch Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Benzyl, Phenyl, Dialkylaminoalkyl mit insgesamt 3 bis 7 C-Atomen oder Phenäthyl bedeuten, durch Kondensation eines  $\alpha$ -Hydroxybenzaldehyds der Formel (8) mit einem 2-Chlormethyl-benzimidazol der Formel (9)

(8)

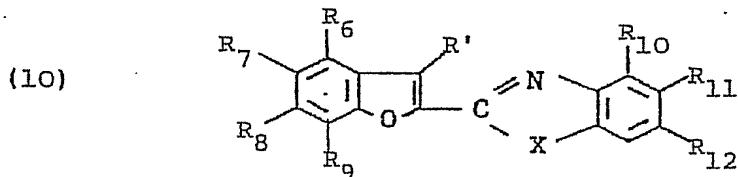


(9)



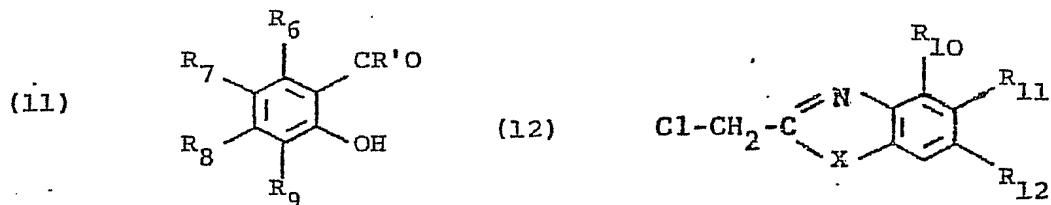
worin  $R'_1$ ,  $R'_3$  und  $R'_5$  die oben angegebene Bedeutung haben, und

II) von Benzofuranyl-benzazolen der Formel



worin  $R'$  Wasserstoff oder Methyl,  $R_6$  Wasserstoff oder zusammen mit  $R_7$  den Rest  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $R_7$  Wasserstoff, Chlor, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4, vorzugsweise 1 C-Atom oder zusammen mit  $R_6$  den Rest  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $R_8$  Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4, vorzugsweise 1 C-Atom, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen oder Dialkylamino mit insgesamt 2 bis 6, vorzugsweise 4 C-Atomen,  $R_9$  Wasserstoff oder Chlor,  $R_{10}$  Wasserstoff oder zusammen mit  $R_{11}$  den Rest  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $R_{11}$  Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4, vorzugsweise 1 C-Atom, Chlor,  $-\text{COOY}'_1$ , oder  $-\text{CONHY}'_1$ , worin  $Y'_1$  für Alkyl mit 1 bis 4, vorzugsweise 1 bis 2 C-Atomen steht,  $-\text{CONH}_2$ , Cyano, Trifluormethyl, Sulfo, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4, vorzugsweise 1 bis 2 C-Atomen,  $-\text{SO}_2\text{NHY}'_1$  oder  $-\text{SO}_2\text{N}(Y'_1)_2$  worin  $Y'_1$  die oben angegebene Bedeutung hat,  $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ , Phenoxy sulfonyl, Morpholinosulfonyl, Cyclohexylaminosulfonyl, Phenylaminosulfonyl oder zusammen mit  $R_{10}$  den Rest  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $R_{12}$  Wasserstoff oder Phenyl und X Sauerstoff oder eine Gruppe  $-\text{NR}_5''$ , worin  $R_5''$  für Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 4, vorzugsweise 2 C-Atomen, Cyanoalkyl mit 2 bis 5, vorzugsweise 2 C-Atomen, unsubstituiertes oder durch Chlor oder Methoxy substituiertes Benzyl, Phenyl oder Cyclohexyl steht, bedeuten, wobei von  $R_6$  bis  $R_9$  eines oder zwei und von  $R_{10}$  bis  $R_{12}$  eines verschieden von Wasserstoff ist, durch Kondensation eines o-Hydroxy-benzaldehyds der Formel (11) mit einem 2-Chlormethyl-benzazol der Formel (12)

- 10 -

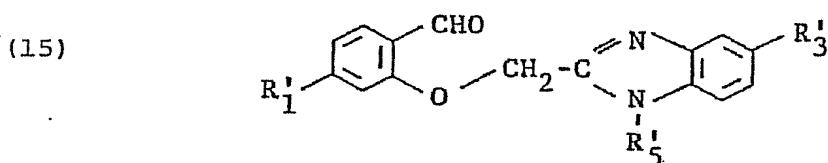
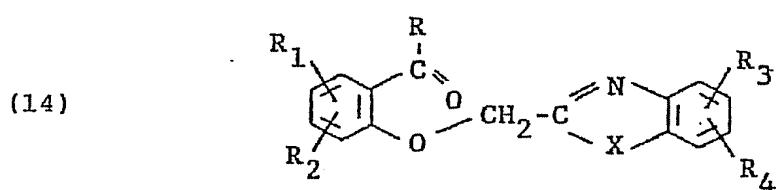
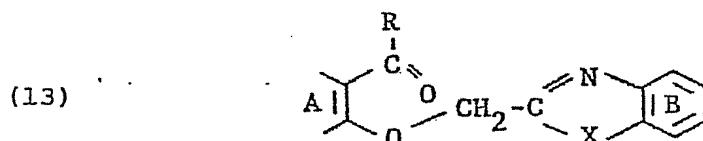


worin R' bis R<sub>12</sub> und X die oben angegebene Bedeutung haben.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung von Furanyl-benzazolen in höheren Ausbeuten und ohne Isolierung von Zwischenprodukten. Die erfindungsgemäss herstellbaren Furanyl-benzazole sind Ausgangsprodukte für die Herstellung von pharmazentrischen Produkten (vgl. US Patentschrift 3 470 192), Farbstoffen und Szintillatoren oder sind optische Aufheller (vgl. US Patentschriften 3 772 323 und 4 009 994 oder die französische Patentschrift 2 359 839).

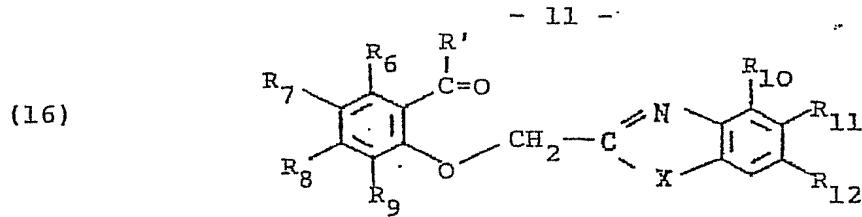
Die 2-Halogenmethylverbindungen der Formeln (3), (6), (9) und (12) können auch in Form derer Salze mit organischen oder anorganischen Säuren zur Anwendung gelangen.

Bei der Kondensation der Verbindungen der Formeln (2), (5), (8) und (11) mit solchen der Formeln (3), (6), (9) und (12) bilden sich intermediär die Aether der Formeln



und

0010063



worin A, B, X, R bis  $\text{R}_{12}$ ,  $\text{R}'$ ,  $\text{R}'_1$ ,  $\text{R}'_3$  und  $\text{R}'_5$  die weiter oben angegebene Bedeutung haben. Diese Verbindungen sind neu und können vor dem Ringschluss als solche isoliert werden. Von besonderer Bedeutung sind jene der Formeln (14), (15) und (16).

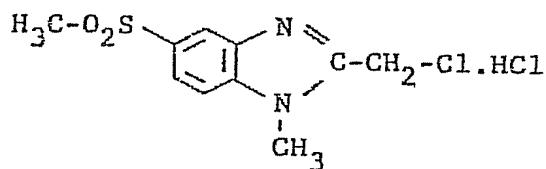
Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne sie zu beschränken. Prozente sind Gewichtsprozente.

-----

Beispiel 1

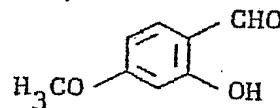
29,5 g 2-Chlormethyl-1-methyl-5-methylsulfonyl-benzimidazolhydrochlorid der Formel

(100)



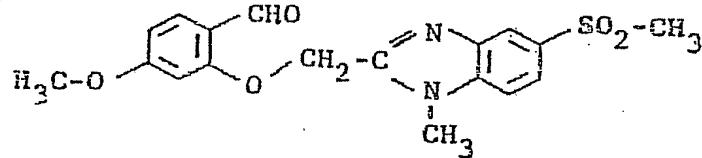
werden in 100 ml Dimethylformamid suspendiert. Die Suspension wird mit 16,3 g 2-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd (Titer: 93,5%) der Formel

(101)



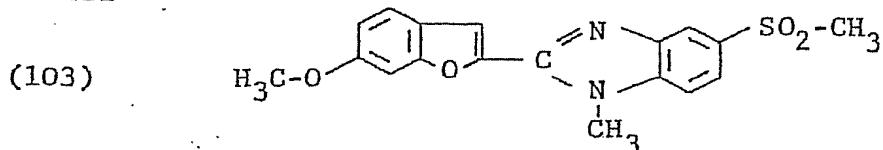
und 41,5 g wasserfreiem Kaliumcarbonat versehen. Das Reaktionsgemisch wird unter Stickstoff innerhalb 30 Minuten auf 90°C erhitzt und während einer Stunde bei dieser Temperatur weitergerührt, wobei der ziemlich unlösliche Aether der Formel

(102)



vom Fp 204-205°C als Kondensationsprodukt ausfällt. Der dicke, aber immer noch gut rührbare Brei wird nun innerhalb 30 Minuten auf 140°C erhitzt, wobei unter Rühren und Stickstoff ab 130°C ein Gemisch von Wasser und Dimethylformamid langsam abdestilliert. Das Reaktionsgemisch wird nun während einer Stunde bei 140°C weitergerührt, wobei das durch den raschen Ringschluss des Kondensationsproduktes abspaltende

Wasser ständig abdestilliert wird und das Reaktionsgemisch immer flüssiger wird. Das Reaktionsgemisch wird nun auf 30°C abgekühlt und bei dieser Temperatur unter Kühlung mit 200 ml Wasser langsam verdünnt, wobei das Reaktionsprodukt der Formel



kristallin ausfällt. Das Reaktionsgemisch wird abgenutscht, das Nutschgut mit Wasser neutral gewaschen und unter Vakuum bei 80°C getrocknet. Man erhält 34,5 g (96% der Theorie) eines hellgelben kristallinen Pulvers vom Schmelzpunkt 193 bis 195°C. Ein analytisch reines aus Chlorbenzol umkristallisiertes Muster dieser Verbindung weist einen konstanten Schmelzpunkt von 196 bis 198°C auf.

Das als Ausgangsmaterial verwendete 2-Chlormethyl-1-methyl-5-methylsulfonyl-benzimidazolhydrochlorid der Formel (100) kann beispielsweise wie folgt hergestellt werden:

200,2 g 3-Amino-4-methylamino-phenylmethylsulfon und 99 g Chloressigsäure werden in 200 ml konzentrierter Salzsäure suspendiert, die Suspension auf Rückfluss (108°C) erhitzt, wobei bei 70°C eine klare Lösung entsteht. Das Reaktionsgemisch wird nach 10 Minuten Rückfluss mit einigen Kristallen 2-Chlormethyl-1-methyl-5-methylsulfonyl-benzimidazolhydrochlorid angeimpft und zwei Stunden am Rückfluss gehalten, wobei die Rückflusstemperatur von 108°C auf 102°C abfällt und das Reaktionsprodukt kristallin ausfällt. Das kristalline breiartige Reaktionsgemisch wird nun auf 0 bis 5°C gekühlt, zwei Stunden bei dieser Temperatur weitergerührt und dann abgenutscht. Das Nutschgut wird mit 200 ml Isopropylalkohol gewaschen und unter Vakuum bei 80°C getrocknet. Man erhält 271 g (92% der Theorie) eines hellbraunen

kristallinen Pulvers der Verbindung der Formel (100), die bei 247 bis 256°C unter Zersetzung schmilzt. Diese Verbindung ist dünnenschichtchromatographisch rein und wird ohne Reingung weiter eingesetzt.

#### Beispiel 2

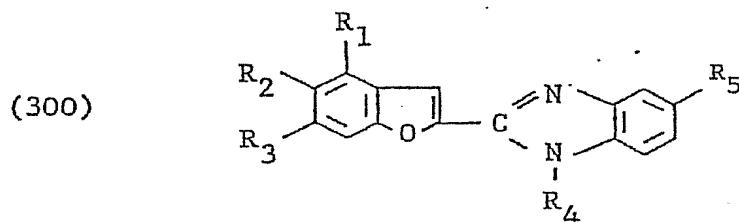
29,5 g des 2-Chlormethyl-1-methyl-5-methylsulfonyl-benzimidazolhydrochlorids der Formel (100) werden in 100 ml N-Methylpyrrolidon suspendiert. Die Suspension wird mit 16,3 g 2-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd (Titer: 93,5%) und 41,5 g wasserfreiem Kaliumcarbonat versetzt. Die Kondensation wird wie im Beispiel 1 beschrieben durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wird nachher unter Vakuum vom N-Methylpyrrolidon befreit und mit 200 ml Wasser langsam verdünnt, wobei das Reaktionsprodukt der Formel (103) kristallin ausfällt. Das Reaktionsprodukt wird nun abgenutscht, das Nutschgut mit Wasser neutral gewaschen und unter Vakuum bei 80°C getrocknet. Man erhält 34 g (95,5% der Theorie) eines hellgelben kristallinen Pulvers der Formel (103) vom Schmelzpunkt 196 bis 197°C.

#### Beispiel 3

29,5 g des 2-Chlormethyl-1-methyl-5-methylsulfonyl-benzimidazolhydrochlorids der Formel (100) werden in 200 ml Chlorbenzol suspendiert. Die Suspension wird mit 16,3 g 2-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd (Titer: 93,5%) und 41,5 g wasserfreiem Kaliumcarbonat versetzt. Das Reaktionsgemisch wird unter Stickstoff 20 Stunden am Rückfluss gehalten, wobei das abspaltende Wasser ständig entfernt wird. Das Reaktionsgemisch wird nun auf 30°C abgekühlt und bei dieser Temperatur unter Kühlung mit 300 ml Wasser langsam verdünnt, wobei das Reaktionsprodukt der Formel (103) kristallin ausfällt. Das Reaktionsgemisch wird unter Vakuum vom Chlorbenzol befreit, abgenutscht, das Nutschgut mit Wasser neutral gewaschen und

unter Vakuum bei 80°C getrocknet. Man erhält 31,4 g (88,5% der Theorie) eines hellgelben kristallinen Pulvers der Formel (103) vom Schmelzpunkt 188 bis 193°C.

In analoger Weise werden die in der Tabelle I aufgeführten Verbindungen der Formel



hergestellt.

TABELLE I

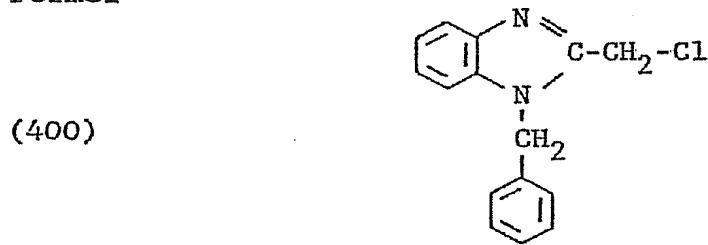
Verbin- dung Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	Schmelz- punkt °C
301	-H	-H	-O-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	-SO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	166-169
302	-H	-Cl	-O-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	-SO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	166-168
303	-H	-H	-O-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-SO <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	305
304	-H	-H	-O-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	-CH <sub>3</sub>	-SO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	195-196
305	-H	-Cl	-O-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-SO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	278
306	-H	-H	-O-CH <sub>3</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	-SO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	147-148
307	-H	-H	-O-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-SO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	196-197
308	-H	-H	-O-CH <sub>3</sub>	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-SO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	189-190
309	-H	-H	-O-CH <sub>3</sub>	-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (n)	-SO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	137-138
310	-H	-H	-O-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OH	-SO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	239-240
311	-H	-H	-O-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-SO <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	175-176
312	-H	-H	-O-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-SO <sub>2</sub> -NH-CH <sub>3</sub>	243
313	-H	-H	-O-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-SO <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	339 (Zers.)
314	-H	-H	-O-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-SO <sub>3</sub> H	> 360

TABELLE I (FORTSETZUNG)

Verbin- dung Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	Schmelz- punkt °C
315	-H	-H	-O-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-SO <sub>2</sub> -O- 	164
316	-H	-H	-O-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-SO <sub>2</sub> -N- 	235
317	-H	-H	-O-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> - 	-SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	175
318	-H	-H	-O-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-SO <sub>2</sub> NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	217
319	-H	-H	-O-CH <sub>3</sub>	- 	-SO <sub>2</sub> NH- 	224
320	-H	-H	-O-CH <sub>3</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	-SO <sub>2</sub> -NH-CH <sub>3</sub>	220
321	-H	-H	-O-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-SO <sub>2</sub> NH- 	299
322	-H	-H	-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	248

## Beispiel 4

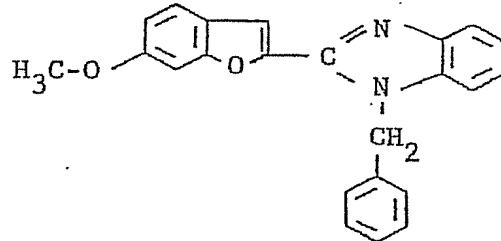
25,6 g des 1-Benzyl-2-chlormethyl-benzimidazols der Formel



und 16,3 g 2-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd (Titer: 93,5%) der Formel (102) werden in 100 ml Dimethylformamid aufgenommen, wobei eine klare Lösung entsteht. Zu dieser Lösung werden nun 27,6 g Kaliumcarbonat zugegeben. Das Reaktions-

gemisch wird unter Stickstoff innerhalb 30 Minuten auf 90°C erhitzt und während einer Stunde bei dieser Temperatur weitergeführt. Die erhaltene gut rührbare rot-braune Suspension wird nun innerhalb 30 Minuten auf 150°C erhitzt, wobei unter Röhren und Stickstoff ab 130°C ein Gemisch von Wasser und Dimethylformamid langsam abdestilliert. Das Reaktionsgemisch wird nun während 6 Stunden bei 150°C weitergeführt, dann auf 0°C abgekühlt und bei dieser Temperatur mit 300 ml Wasser langsam verdünnt, wobei das Reaktionsprodukt der Formel

(401)



kristallin ausfällt. Das Reaktionsprodukt wird abgenutscht, das Nutschgut mit Wasser neutral gewaschen und unter Vakuum bei 80°C getrocknet. Man erhält 33,5 g (95% der Theorie) eines leicht braun gefärbten kristallinen Pulvers vom Schmelzpunkt 132 bis 136°C. Ein analytisch reines aus Isopropylalkohol umkristallisiertes Muster dieser Verbindung weist einen konstanten Schmelzpunkt von 139 bis 140°C auf.

Das als Ausgangsmaterial verwendete 1-Benzyl-2-chlor-methyl-benzimidazol der Formel (400) kann beispielsweise wie folgt hergestellt werden:

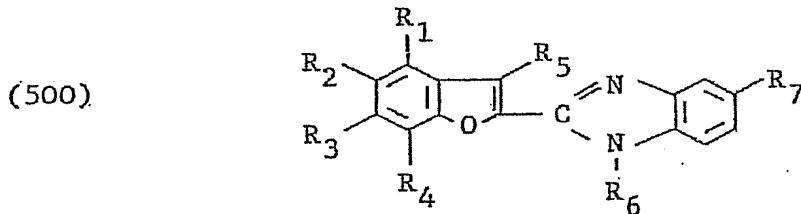
40 g N-Benzyl-1,2-phenylen-diamin und 22 g Chloressigsäure werden in 60 ml konzentrierter Salzsäure suspendiert, die Suspension auf Rückfluss (108°C) erhitzt, wobei eine klare braun-schwarze Lösung entsteht. Das Reaktionsgemisch wird nun zwei Stunden am Rückfluss gehalten, auf 10°C abgekühlt, mit 600 ml Methylenchlorid beschichtet und langsam unter Röhren mit 500 ml Wasser verdünnt. Die Methylen-

chlorid-Schicht wird abdekantiert, mit Wasser neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und zur Trockne eingengt. Man erhält 44 g (86% der Theorie) einer hellbraunen kristallinen Masse der Verbindung der Formel (400), die bei 102 bis 106°C schmilzt. Diese Verbindung ist dünnenschicht-chromatographisch rein und wird ohne Reinigung weiter eingesetzt. Ein analytisch reines aus Aethanol umkristallisiertes Muster dieser Verbindung weist einen konstanten Schmelzpunkt von 108 bis 110°C auf.

#### Beispiel 5

Wenn man in Beispiel 4 das Dimethylformamid durch 200 ml 1,2-Dichlorbenzol ersetzt, erhält man 32,5 g (92% der Theorie) der Verbindung der Formel (401) als ein leicht braun gefärbtes kristallines Pulver vom Schmelzpunkt 129 bis 133°C.

In analoger Weise werden die in der Tabelle II aufgeführten Verbindungen der Formel



hergestellt.

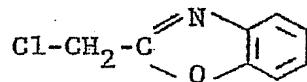
TABELLE II

Verbindungs-Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	Fp. °C
501	-H	-H	-O-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	151-152
502	-H	-H	-O-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H	159-160
503	-H	-H	-O-CH <sub>3</sub>	-H	-H		-H	161-162
504		-H	-H	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	208-209
505	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-CH <sub>2</sub> 	-H	172-173
506	-H	-Cl	-H	-Cl	-H	-CH <sub>2</sub> 	-H	177-178
507	-H	-H	-O-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-CH <sub>2</sub> 	-CH <sub>3</sub>	157-159
508	-H	-H	-O-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-CH <sub>2</sub> 	-Cl	144-145
509	-H	-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-H	-H	-H	-CH <sub>2</sub> 	-H	209-210
510	-H	-H	-OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	-H	-H	-CH <sub>2</sub> 	-H	116-117
511		-H	-H	-H	-H	-CH <sub>2</sub> 	-H	190-191
512	-H	-H	-O-CH <sub>3</sub>	-H	-H	 -Cl	-H	208-209
513	-H	-H	-O-CH <sub>3</sub>	-H	-H	 -OCH <sub>3</sub>	-H	171-172
514	-H	-H	-O-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>		-H	129-130
515	-H	-H	-O-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CN	-H	133-134
516	-H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-O-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-CH <sub>2</sub> 	-H	110-111
517	-H	-H	-O-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	203-204
518	-H	-H	-O-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-CONHCH <sub>3</sub>	251-252
519	-H	-H	-O-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-C≡N	227-228
520	-H	-H	-O-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-CF <sub>3</sub>	150-151
521	-H	-H	-O-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-CH <sub>2</sub> 	-CONH <sub>2</sub>	210-211
522	-H	-H	-O-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-COOCH <sub>3</sub>	199-200
523	-H	-H	-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	200-201

Beispiel 6

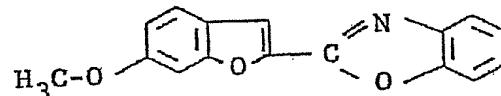
33,5 g des 2-Chlormethyl-benzoxazols der Formel

(600)



und 32,6 g 2-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd (Titer: 93,6%) der Formel (101) werden in 100 ml Dimethylformamid aufgenommen, wobei eine klare Lösung entsteht. Zu dieser Lösung werden nun 55 g Kaliumcarbonat und 5 g Kaliumjodid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter Stickstoff innerhalb 30 Minuten auf 90°C erhitzt und während zwei Stunden bei dieser Temperatur weitergerührt. Die erhaltene gut rührbare braune Suspension wird nun innerhalb 30 Minuten auf 140°C erhitzt, wobei unter Rühren und Stickstoff ab 130°C ein Gemisch von Wasser und Dimethylformamid langsam abdestilliert. Das Reaktionsgemisch wird nun während zwei Stunden bei 140°C weitergerührt, dann auf 0°C abgekühlt und bei dieser Temperatur mit 300 ml Wasser langsam verdünnt, wobei das Reaktionsprodukt der Formel

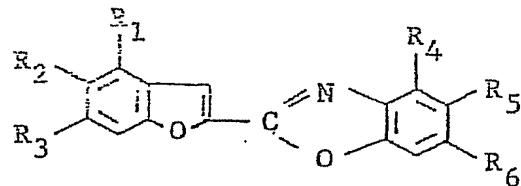
(601)



kristallin ausfällt. Das Reaktionsprodukt wird abgenutscht, das Nutschgut mit Wasser neutral gewaschen und unter Vakuum bei 80°C getrocknet. Man erhält 41,5 g (78% der Theorie) eines gelb gefärbten kristallinen Pulvers vom Schmelzpunkt 138 bis 143°C. Ein analytisch reines aus Nonan umkristallisiertes Muster dieser Verbindung weist einen konstanten Schmelzpunkt von 146 bis 147°C auf.

In analoger Weise werden die in der Tabelle III aufgeführten Verbindungen der Formel

(602)



hergestellt.

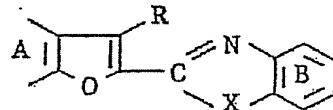
TABELLE III

Verbin- dung Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	Fp. °C
603	-H	-H	-O-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	128-129
604	-H	-H	-O-CH <sub>3</sub>	-H	-H		202-203
605	-H	-H	-O-CH <sub>3</sub>		-H	-H	149-150
606	-H	-H	-H		-H	-H	203-205
607	-H	-H	-H	-H			298-300
608			-H	-H	-H	-H	172-173
609			-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	194-195
610	-H	-H	-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-H	-H	-H	126-127

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Furanyl-benzazolen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine ein aromatisches ein- oder mehrkerniges Ringsystem aufweisende o-Hydroxycarbonyl-verbindung mit einem 2-Halogenmethyl-benzazol in An- oder Abwesenheit eines schwach basischen Kondensationsmittels, kondensiert.
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kondensation in Anwesenheit eines unter den Reaktionsbedingungen inerten organischen Lösungsmittels und eines schwach basischen Kondensationsmittels bei Temperaturen von mindestens 50°C vornimmt.
3. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kondensation bei Temperaturen zwischen 50 und 200°C vornimmt.
4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kondensation in Anwesenheit eines schwach basischen Kondensationsmittels und in Abwesenheit eines Lösungsmittels bei Temperaturen zwischen 100 und 250°C vornimmt.
5. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 bis 4, zur Herstellung von Benzofuranyl-benzazolen der Formel

(1)



worin

A ein unsubstituiertes oder substituiertes aromatisches ein- oder mehrkerniges Ringsystem, das in der angegebenen Weise

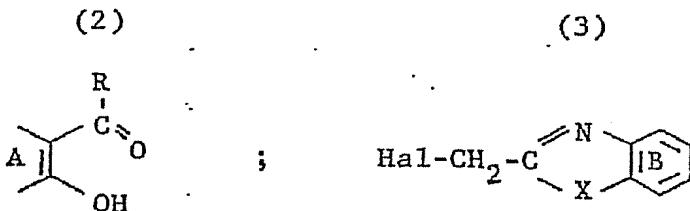
mit zwei benachbarten C-Atomen mit dem Furanring kondensiert ist,

R Wasserstoff, unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl,

X Sauerstoff oder eine  $-NR_5$ -Gruppe, worin  $R_5$  für Alkenyl, Cycloalkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, Phenyl oder Aralkyl steht und

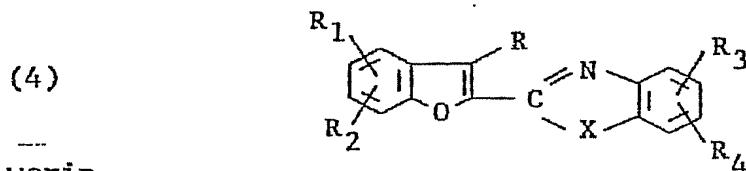
der Ring B unsubstituiert oder substituiert ist,

dadurch gekennzeichnet, dass man eine  $\alpha$ -Hydroxycarbonylverbindung der Formel (2) mit einem 2-Halogenmethyl-benzazol der Formel (3)



worin A, B, R und X die oben angegebene Bedeutung haben und Hal für Halogen steht, kondensiert.

6. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 bis 4, zur Herstellung von Benzofuranyl-benzazolen der Formel



worin

R Wasserstoff oder unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkyl oder Phenyl,

$\text{R}_1$  Wasserstoff, Halogen, Alkenyloxy, Cycloalkoxy, unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkyl, Alkoxy, Phenoxy oder Aralkoxy,  $-\text{COOY}_1$ ,  $-\text{CONY}_1\text{Y}_2$  oder  $-\text{SO}_2\text{NY}_1\text{Y}_2$ , worin  $\text{Y}_1$  und  $\text{Y}_2$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkenyl, Cycloalkyl mit 5 oder 6 Ring C-Atomen oder unsubstituiertes

oder nicht-chromophor substituiertes Alkyl, Phenyl oder Aralkyl oder  $Y_1$  und  $Y_2$  zusammen mit dem Stickstoffatom für einen 5- oder 6gliedrigen gesättigten heterocyclischen Ring stehen, Mono- oder Dialkylamino, Acylamino, Sulfo, Arylsulfonyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy sulfonyl oder  $R_1$  mit  $R_2$  in  $\alpha$ -Stellung zueinander den Rest  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$  oder  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  bilden,

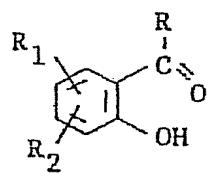
$R_2$  Wasserstoff, Halogen oder unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkyl oder Alkoxy oder zusammen mit  $R_1$  in  $\alpha$ -Stellung zueinander den Rest  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$  oder  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  bilden,

$R_3$  Wasserstoff, Halogen, Alkenyloxy, Alkenylcarbonyl, unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkyl, Alkoxy, Phenyl oder Aralkyl,  $-\text{COOY}_1$ ,  $-\text{CONY}_1\text{Y}_2$  oder  $-\text{SO}_2\text{NY}_1\text{Y}_2$ , worin  $Y_1$  und  $Y_2$  die oben angegebene Bedeutung haben, Cyano, Sulfo, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, Aryloxsulfonyl oder Trifluormethyl oder  $R_3$  mit  $R_4$  in  $\alpha$ -Stellung zueinander den  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$  Rest,

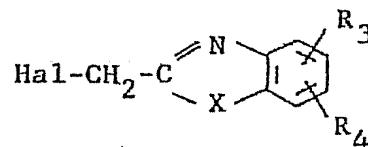
$R_4$  Wasserstoff, Halogen oder unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkyl oder Alkoxy oder  $R_4$  mit  $R_3$  in  $\alpha$ -Stellung zueinander den Rest  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$  und  $X$  Sauerstoff oder eine  $-\text{NR}_5-$ Gruppe, worin  $R_5$  für Alkenyl, Cycloalkyl, unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkyl, Phenyl oder Aralkyl steht

bedeuten, durch Kondensation einer  $\alpha$ -Hydroxycarbonylverbindung der Formel (5) mit einem 2-Halogenmethyl-benzazol der Formel (6)

(5)



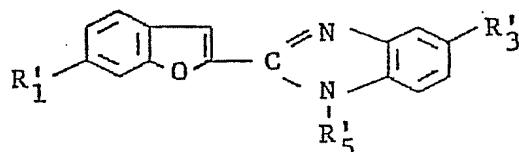
(6)



worin  $R$  bis  $R_4$  und  $X$  die oben angegebene Bedeutung haben und Hal Fluor, Chlor oder Brom bedeutet.

7. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 bis 4, zur Herstellung von Benzofuranyl-benzimidazolen der Formel

(7)

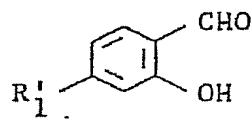


worin

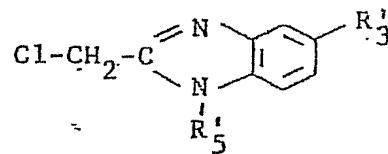
$R_1'$  eine Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Alkenyloxygruppe mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, eine unsubstituierte oder mit Chlor, nieder Alkyl oder nieder Alkoxy substituierte Phenoxy- oder Phenylalkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkoxyteil, eine Hydroxyalkoxy-, Alkoxyalkoxy-, Cyanoalkoxy-, Carbalkoxyalkoxy-, Carbonamidoalkoxy- oder Cyclohexyloxygruppe oder Wasserstoff,  
 $R_3'$  Wasserstoff, nieder Alkyl, nieder Alkoxy, Halogen, Phenyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, unsubstituiertes oder ein bis dreifach durch Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Chlor oder Methoxy substituiertes Phenoxy sulfonyl, Cyano, Trifluor-methyl,  $-COOY_1$ ,  $-SO_2NY_1Y_2'$  oder  $-CONY_1Y_2'$ , worin  $Y_1$  für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, Alkenyl mit 3 oder 4 C-Atomen, Cyclohexyl, Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 C-Atomen, Alkoxyalkyl mit insgesamt 3 bis 6 C-Atomen, Phenoxyalkyl mit insgesamt 6 bis 9 C-Atomen, Carboxyalkyl mit 2 bis 6 C-Atomen, Carbalkoxyalkyl mit insgesamt 3 bis 6 C-Atomen, Cyanoalkyl mit 2 bis 5 C-Atomen, unsubstituiertes oder durch Methyl, Chlor oder Methoxy substituiertes Benzyl, unsubstituiertes oder durch Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenyl, Dialkylaminoalkyl mit insgesamt 3 bis 7 C-Atomen oder Phenethyl,  $Y_2'$  für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkenyl mit 3 oder 4 C-Atomen oder Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 C-Atomen oder  $Y_1$  und  $Y_2'$  zusammen mit dem Stickstoffatom für einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Ring stehen und

$R_5'$  Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, Alkenyl mit 3 oder 4 C-Atomen, Cyclohexyl, Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 C-Atomen, Alkoxyalkyl mit insgesamt 3 bis 6 C-Atomen, Carboxyalkyl mit 2 bis 5 C-Atomen, Carbalkoxyalkyl mit insgesamt 3 bis 9 C-Atomen, Cyanoalkyl mit 2 bis 5 C-Atomen, unsubstituiertes oder durch Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Benzyl, Phenyl, Dialkylaminoalkyl mit insgesamt 3 bis 7 C-Atomen, oder Phenäthyl bedeuten, durch Kondensation eines  $\alpha$ -Hydroxy-benzaldehyds der Formel (8) mit einem 2-Chlormethyl-benzimidazol der Formel (9)

(8)



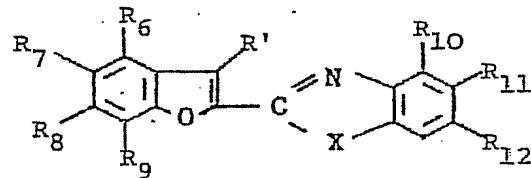
(9)



worin  $R_1'$ ,  $R_3'$  und  $R_5'$  die oben angegebene Bedeutung haben.

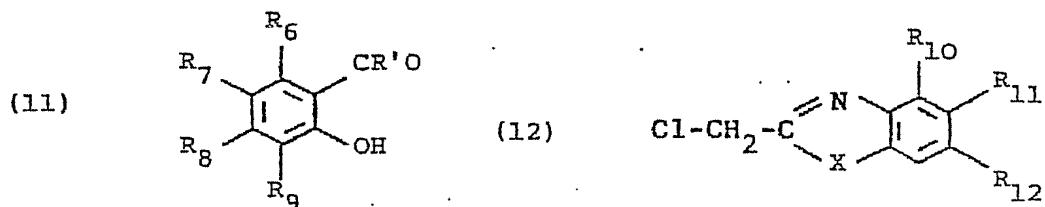
8. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 bis 4, zur Herstellung von Benzofuranyl-benzazolen der Formel

(10)



worin  $R'$  Wasserstoff oder Methyl,  $R_6$  Wasserstoff oder zusammen mit  $R_7$  den Rest  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $R_7$  Wasserstoff, Chlor, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder zusammen mit  $R_6$  den Rest  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $R_8$  Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen oder Dialkylamino mit insgesamt 2 bis 6 C-Atomen,  $R_9$  Wasserstoff oder Chlor,  $R_{10}$  Wasserstoff oder zusammen mit  $R_{11}$  den Rest  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $R_{11}$

Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Chlor,  $-COOY_1'$ , oder  $-CONHY_1'$ , worin  $Y_1'$  für Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen steht,  $-CONH_2$ , Cyano, Trifluormethyl, Sulfo, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 C-Atomen,  $-SO_2NHY_1'$  oder  $-SO_2N(Y_1')_2$  worin  $Y_1'$  die oben angegebene Bedeutung hat,  $-SO_2NH_2$ , Phenoxy sulfonyl, Morpholinosulfonyl, Cyclohexylaminosulfonyl, Phenylaminosulfonyl oder zusammen mit  $R_{10}$  den Rest  $-CH=CH-CH=CH-$ ,  $R_{12}$  Wasserstoff oder Phenyl und  $X$  Sauerstoff oder eine Gruppe  $-NR_5''$ , worin  $R_5''$  für Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 C-Atomen, Cyanoalkyl mit 2 bis 5 C-Atomen, unsubstituiertes oder durch Chlor oder Methoxy substituiertes Benzyl, Phenyl oder Cyclohexyl steht, bedeuten, wobei von  $R_6$  bis  $R_9$  eines oder zwei und von  $R_{10}$  bis  $R_{12}$  eines verschieden von Wasserstoff ist, durch Kondensation eines o-Hydroxy-benzaldehyds der Formel (11) mit einem 2-Chlormethylbenzazol der Formel (12)



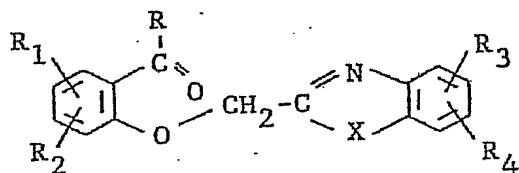
worin  $R'$  bis  $R_{12}$  und  $X$  die oben angegebene Bedeutung haben.

9. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 bis 8, worin als schwach basisches Kondensationsmittel Natrium- oder Kaliumcarbonat verwendet wird.

10. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 bis 9, worin als unter den Reaktionsbedingungen inertes Lösungsmittel ein apolares oder dipolares aprotisches Lösungsmittel verwendet wird.

11. Verfahren gemäss Anspruch 10, worin Dimethylformamid als Lösungsmittel verwendet wird.

## 12. Die Verbindungen der Formel



worin

R Wasserstoff oder unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkyl oder Phenyl,

R<sub>1</sub> Wasserstoff, Halogen, Alkenyloxy, Cycloalkoxy, unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkyl, Alkoxy, Phenoxy oder Aralkoxy, -COOY<sub>1</sub>, -CONY<sub>1</sub>Y<sub>2</sub> oder -SO<sub>2</sub>NY<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>, worin Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkenyl, Cycloalkyl mit 5 oder 6 Ring C-Atomen oder unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkyl, Phenyl oder Aralkyl oder Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> zusammen mit dem Stickstoffatom für einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Ring stehen, Mono- oder Dialkylamino, Acylamino, Sulfo, Arylsulfonyl, Alkylsulfonyl, Alkoxyssulfonyl oder R<sub>1</sub> mit R<sub>2</sub> in o-Stellung zueinander den Rest -CH=CH-CH=CH-, -O-CH<sub>2</sub>-O- oder -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O- bilden,

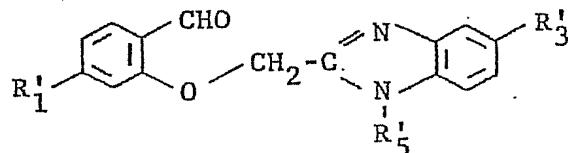
R<sub>2</sub> Wasserstoff, Halogen oder unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkyl oder Alkoxy oder zusammen mit R<sub>1</sub> in o-Stellung zueinander den Rest -CH=CH-CH=CH-, -O-CH<sub>2</sub>-O- oder -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O- bilden,

R<sub>3</sub> Wasserstoff, Halogen, Alkenyloxy, Alkenylcarbonyl, unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkyl, Alkoxy, Phenyl oder Aralkyl, -COOY<sub>1</sub>, -CONY<sub>1</sub>Y<sub>2</sub> oder -SO<sub>2</sub>NY<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>, worin Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> die oben angegebene Bedeutung haben, Cyano, Sulfo, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, Aryloxyssulfonyl oder Trifluormethyl oder R<sub>3</sub> mit R<sub>4</sub> in o-Stellung zueinander den -CH=CH-CH=CH-Rest,

R<sub>4</sub> Wasserstoff, Halogen oder unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkyl oder Alkoxy oder R<sub>4</sub> mit R<sub>3</sub>

in  $\alpha$ -Stellung zueinander den  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ Rest und X Sauerstoff oder eine  $-\text{NR}_5$ -Gruppe, worin  $\text{R}_5$  für Alkenyl, Cycloalkyl, unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkyl, Phenyl oder Aralkyl steht bedeuten.

### 13. Die Verbindungen der Formel



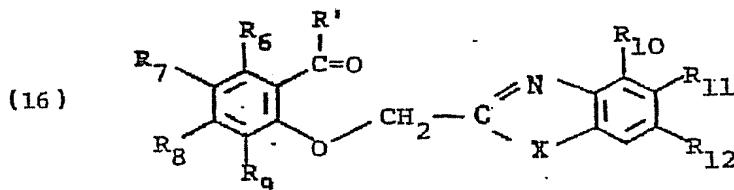
worin

$\text{R}_1'$  eine Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Alkenyloxygruppe mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, eine unsubstituierte oder mit Chlor, nieder Alkyl oder nieder Alkoxy substituierte Phenoxy- oder Phenylalkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkoxyteil, eine Hydroxyalkoxy-, Alkoxyalkoxy-, Cyanoalkoxy-, Carbalkoxyalkoxy-, Carbonamidoalkoxy- oder Cyclohexyloxygruppe oder Wasserstoff,  
 $\text{R}_3'$  Wasserstoff, nieder Alkyl, nieder Alkoxy, Halogen, Phenyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, unsubstituiertes oder ein bis dreifach durch Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Chlor oder Methoxy substituiertes Phenoxy sulfonyl, Cyano, Trifluor-methyl,  $-\text{COOY}_1$ ,  $-\text{SO}_2\text{NY}_1\text{Y}_2'$  oder  $-\text{CONY}_1\text{Y}_2'$ , worin  $\text{Y}_1$  für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, Alkenyl mit 3 oder 4 C-Atomen, Cyclohexyl, Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 C-Atomen, Alkoxyalkyl mit insgesamt 3 bis 6 C-Atomen, Phenoxyalkyl mit insgesamt 6 bis 9 C-Atomen, Carboxyalkyl mit 2 bis 6 C-Atomen, Carbalkoxyalkyl mit insgesamt 3 bis 6 C-Atomen, Cyanoalkyl mit 2 bis 5 C-Atomen, unsubstituiertes oder durch Methyl, Chlor oder Methoxy substituiertes Benzyl, unsubstituiertes oder durch Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenyl, Dialkylaminoalkyl mit insgesamt 3 bis 7 C-Atomen oder Phen-

$Y_2'$  für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkenyl mit 3 oder 4 C-Atomen oder Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 C-Atomen oder  $Y_1$  und  $Y_2'$  zusammen mit dem Stickstoffatom für einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Ring stehen und

$R_5'$  Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, Alkenyl mit 3 oder 4 C-Atomen, Cyclohexyl, Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 C-Atomen, Alkoxyalkyl mit insgesamt 3 bis 6 C-Atomen, Carboxyalkyl mit 2 bis 5 C-Atomen, Carbalkoxyalkyl mit insgesamt 3 bis 9 C-Atomen, Cyanoalkyl mit 2 bis 5 C-Atomen, unsubstituiertes oder durch Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Benzyl, Dialkylaminoalkyl mit insgesamt 3 bis 7 C-Atomen oder Phenäthyl bedeuten.

#### 14. Die Verbindungen der Formel



worin  $R'$  Wasserstoff oder Methyl,  $R_6$  Wasserstoff oder zusammen mit  $R_7$  den Rest  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $R_7$  Wasserstoff, Chlor, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder zusammen mit  $R_6$  den Rest  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $R_8$  Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen oder Dialkylamino mit insgesamt 2 bis 6 C-Atomen,  $R_9$  Wasserstoff oder Chlor,  $R_{10}$  Wasserstoff oder zusammen mit  $R_{11}$  den Rest  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $R_{11}$  Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Chlor,  $-\text{COOY}_1'$ , oder  $-\text{CONHY}_1'$ , worin  $Y_1'$  für Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen steht,  $-\text{CONH}_2'$ , Cyano, Trifluormethyl, Sulfo, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 C-Atomen,  $-\text{SO}_2\text{NHY}_1'$  oder  $-\text{SO}_2\text{N}(Y_1')_2$  worin  $Y_1'$  die oben angegebene Bedeutung hat,  $-\text{SO}_2\text{NH}_2'$ , Phenoxy sulfonyl, Mor-

pholinosulfonyl, Cyclohexylaminosulfonyl, Phenylaminosulfonyl oder zusammen mit  $R_{10}$  den Rest  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $R_{12}$  Wasserstoff oder Phenyl und X Sauerstoff oder eine Gruppe  $-\text{NR}_5^{\text{H}}$ , worin  $R_5^{\text{H}}$  für Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 C-Atomen, Cyanoalkyl mit 2 bis 5 C-Atomen, unsubstituiertes oder durch Chlor oder Methoxy substituiertes Benzyl, Phenyl oder Cyclohexyl steht, bedeuten, wobei von  $R_6$  bis  $R_9$  eines oder zwei und von  $R_{10}$  bis  $R_{12}$  eines verschieden von Wasserstoff ist.



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 79 81 0104

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
D	JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, 1960, London, G.B. K.B.L. MATHUR et al.: "Preparation of 2-p-nitrophenylbenzofuran", Seiten 1954, 1955 * Vollständig * --	1-9	C 07 D 405/04 413/04 235/12// C 07 D 235/10
D	DE - A - 2 238 628 (FARBW. HOECHST) * Seiten 27-29; Ansprüche * -----	1-11	RECHERCHIERTE SACHGESETZE (Int. Cl.)  C 07 D 405/04 413/04
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE  X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: In der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument E: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p>			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	17-01-1980	ALLARD	



### GEBÜHRENPLICHTIGE PATENTANSPRÜCHE

Die vorliegende europäische Patentanmeldung enthielt bei ihrer Einreichung mehr als zehn Patentansprüche.

- Alle Anspruchsgebühren wurden innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.
- Nur ein Teil der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die ersten zehn sowie für jene Patentansprüche erstellt für die Anspruchsgebühren entrichtet wurden,  
nämlich Patentansprüche:
- Keine der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die ersten zehn Patentansprüche erstellt.



### MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung; sie enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen,  
nämlich:

- 1) Ansprüche 1-11 Verfahren zur Herstellung von Furanyl-benzazolen
- 2) Ansprüche 12-14 Zwischenprodukte: 2- [(ortho- acylphenoxy (methyl)] - benzazole.



- Alle weiteren Recherchengebühren wurden innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.



- Nur ein Teil der weiteren Recherchengebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf Erfindungen beziehen,  
für die Recherchengebühren entrichtet worden sind,

nämlich Patentansprüche:



- Keine der weiteren Recherchengebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen,

nämlich Patentansprüche: 1-11.